

**PRODUCTION OF MODIFIED POLYTETRAFLUOROETHYLENE****Publication number:** JP59196308**Publication date:** 1984-11-07**Inventor:** SHIMIZU TETSUO; AKAMATSU MASABUMI**Applicant:** DAIKIN IND LTD**Classification:****- international:** C08F2/16; C08F214/26; C08F2/12; C08F214/00; (IPC1-7): C08F2/16; C08F214/26**- european:****Application number:** JP19830070753 19830420**Priority number(s):** JP19830070753 19830420**Report a data error here****Abstract of JP59196308**

**PURPOSE:** To obtain the titled polymer forming a high-strength extrusion molding and having excellent infiltrability into fillers, etc., by polymerizing tetrafluoroethylene in the presence of a specified reactive emulsifier in an aqueous medium free from common fluorine-containing dispersant.

**CONSTITUTION:** Tetrafluoroethylene is polymerized in the presence of a perfluoroalkyl vinyl ether carboxylate salt (e.g., a compound of formula I) or sulfonate salt (e.g., a compound of formula II) in an aqueous medium free from a common fluorine-containing dispersant. It is possible to obtain a modified polytetrafluoroethylene which gives a high-strength paste extrusion molding and has excellent infiltrability into glass fiber, etc., and miscibility with a hydrophilic filler, as compared with unmodified polytetrafluoroethylene.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

**BEST AVAILABLE COPY**

JP-A-S59(1984)-196308

Title

Production method of a modified polytetrafluoroethylene

5

Claims

1. Production method of a modified  
polytetrafluoroethylene,  
which comprises a step of polymerizing tetrafluoroethylene  
10 in the presence of a salt of a perfluoroalkylvinylether-  
carboxylic acid or sulfonic acid in an aqueous medium  
containing no conventional fluorine-based dispersant.

Detailed disclosure of the invention

15 (P.2 L.3-12)

The present inventors have accomplished the invention  
as a result of finding that a modified  
polytetrafluoroethylene being improved various properties,  
for example, a strength of paste-extruding molded articles  
20 obtained therefrom, is obtained  
by polymerizing TFE in an aqueous medium containing no  
conventional fluorine-based dispersant by using, as a  
reactive emulsifier, a salt of a perfluoroalkylvinylether-  
carboxylic acid or sulfonic acid which are a comonomer  
25 capable of introducing a hydrophilic group to a side chain  
by subjecting it to copolymerize with TFE.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—196308

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和59年(1984)11月7日

C 08 F 214/26

7349—4 J

2/16

発明の数 1

// (C 08 F 214/26

審査請求 未請求

216/14 )

6946—4 J

(全 3 頁)

⑭ 変性ポリテトラフルオロエチレンの製法

⑮ 発明者 清水哲男

大阪市阿倍野区長池町16番9号

⑯ 特 願 昭58—70753

⑯ 発明者 赤松正文

豊中市旭丘1番23—401号

⑰ 出 願 昭58(1983)4月20日

特許法第30条第1項適用 昭和58年10月20日

⑰ 出 願 人 ダイキン工業株式会社

大阪市北区梅田1丁目12番39号

発行高分子ミクロスフェア討論会世話人会の  
「第2回高分子ミクロスフェア討論会講演要  
旨集」において発表

新阪急ビル

⑱ 代理人 弁理士 青山葆

外2名

明 細 書

1. 発明の名称

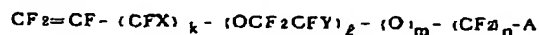
変性ポリテトラフルオロエチレンの製法

2. 特許請求の範囲

1. 慣用のフッ素系分散剤を含まない水性媒体中  
で、パーフルオロアルキルビニルエーテルカルボ  
ン酸またはスルホン酸の塩の存在下、テトラフル  
オロエチレンを重合させることを特徴とする変性  
ポリテトラフルオロエチレンの製法。

2. パーフルオロアルキルビニルエーテルカルボ  
ン酸またはスルホン酸の塩が、

一般式：

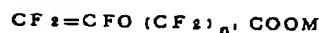


(式中、Aは-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M (ここで  
Mはアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウ  
ムイオンである)、XおよびYはそれぞれフッ素  
またはトリフルオロメチル基、kは0または1、  
lは0～3の整数、mは0または1、nは0～8  
の整数を表わす。ただし、lおよびmは同時に0  
ではなく、mが0でない場合はnも0でない。)

で示される化合物である特許請求の範囲第1項記  
載の製法。

3. パーフルオロアルキルビニルエーテルカルボ  
ン酸塩が

一般式：



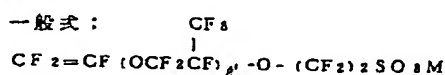
(式中、Mは前記と同意義。nは3～8の整数  
を表わす。)

で示されるカルボン酸塩である特許請求の範囲第  
2項記載の製法。

4. カルボン酸塩が  $CF_2=CF_2O(CF_2)_nCOONa$   
である特許請求の範囲第3項記載の製法。

5. パーフルオロアルキルビニルエーテルスルホ  
ン酸塩が

一般式：



(式中、Mは前記と同意義。lは1～3の整数  
を表わす。)

で示されるスルホン酸塩である特許請求の範囲第  
2項記載の製法。

6. スルホン酸塩が  $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}-(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{Na}$  である特許請求の範囲第5項記載の製法。

7. 得られる共重合体がパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩 0.01~2モル%を含有する特許請求の範囲第1~6項のいずれかに記載の製法。

### 3. 発明の詳細を説明

本発明は、変性ポリテトラフルオロエチレンの製法に関し、更に詳しくは側鎖に親水基を導入できるモノマーであるパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩を反応性乳化剤として用いる変性ポリテトラフルオロエチレンの製法に関する。

テトラフルオロエチレン（以下、TFEという。）を乳化重合して得られる水性分散体から固形分を凝析して製造されるTFE重合体のファイナパウダーは、これに液体潤滑剤を混合してペースト押し出してロッドやチューブに成形される。この様な成形加工において、ファイナパウダー粒子の

形態が重要な因子の1つであることが知られている。

本発明者らは、TFEとの共重合により側鎖に親水基を導入できるモノマーであるパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩を反応性乳化剤として用いることにより、慣用のフッ素系分散剤を含まない水性媒体中でTFEを重合させると、種々の性質、たとえばペースト押出成形物の強度などが改良された変性ポリテトラフルオロエチレン（以下、PTFEという。）が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は、慣用のフッ素系分散剤を含まない水性媒体中で、パーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩の存在下、TFEを重合させることを特徴とする変性PTFEの製法に存する。

本発明の製法においては、重合条件、重合開始剤の種類および量などは、通常のTFEの乳化重合に準じて選択すればよい。

たとえば重合温度は10~100℃、重合圧力は5~30kg/cm<sup>2</sup>Gであつてよい。

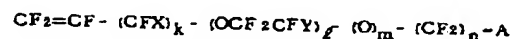
また、重合開始剤としては、ジスクシニクパーオキシド、過硫酸カリウムおよび過硫酸アンモニウムなどの水溶性過酸化化合物が好ましく用いられる。重合開始剤の量は、モノマーに対して0.0001~0.1重量%である。

さらに、重合安定剤として重合条件下で液状の実質的に不活性な炭素数12以上の飽和炭化水素を水性媒体に対して0.1~10重量%の割合で用いてもよい。

重合は、重合体固型分濃度が5~30重量%となる様に行えばよい。

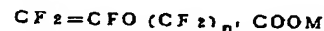
本発明においてTFEと共重合させるパーフルオロアルキルビニルエーテルカルボン酸またはスルホン酸の塩は、乳化剤としての機能も有している。従つて、本発明の製法では、慣用のフッ素系分散剤を用いない。

この様なカルボン酸またはスルホン酸の塩は、一般に、式：



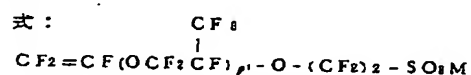
〔式中、Aは-COOMまたは-SO<sub>3</sub>M（ここでMはアルカリ金属イオンまたは第四級アンモニウムイオンである）、XおよびYはそれぞれフッ素またはトリフルオロメチル基、kは0または1、lは0~8の整数、mは0または1、nは0~8の整数を表わす。ただし、lおよびmは同時に0ではなく、mが0でない場合はnも0でない。〕で示され、就中、

式：



〔式中、Mは前記と同意義。n'は3~8の整数を表わす。〕

で示されるカルボン酸塩、特に  $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COONa}$  および



〔式中、Mは前記と同意義。l'は1~3の整数を表わす。〕

で示されるスルホン酸塩、特に

$\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{O}(\text{CF}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ が好ましい。

この様なカルボン酸またはスルホン酸の塩は、共重合体中に0.01～2モル％加えればよい。

本発明で得られる変性PTFEは、そのペースト押出成形物の強度が大きく、また未変性PTFEに比べてガラス繊維などへの含浸性、親水性イラーとの混合性にすぐれている。

次に実施例および比較例を示し、本発明を具体的に説明する。

#### 実施例

容量1.1ℓのパドル型攪拌機付ガラス製オートクレーブに脱イオン脱酸素した水550ml、流動パラフィン80gおよび変性剤 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COONa}$  0.17gを仕込み、窒素ガスで3回、さらにTFEガスで2回置換した後、70℃に調温し、TFEを $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ になるまで圧入した。次いで、500rpmで攪拌機を作動させ、過硫酸アンモニウム11.6gを添加して重合を開始した。TFEは減圧調節弁を通して連続的に供給し、内

圧を常に $10\text{ kg/cm}^2\text{G}$ に保った。

TFE103gが消費された時点で攪拌およびモノマー供給を停止し、残存TFEを放出した。

得られた重合物分散体のpHを0.1N水酸化ナトリウムで7.0に調節した後、攪拌により重合物を凝析させた。凝析物を濾取し、水洗し、90℃で減圧乾燥した。

乾燥後のポリマー中の変性剤含量は、ポリマーフィルム of 赤外吸収スペクトルから、 $2367\text{ cm}^{-1}$ の吸光度に対する $960\text{ cm}^{-1}$ または $1690\text{ cm}^{-1}$ の吸光度の比を求め、予め求めた検量線に基いて求めた。本実施例で得たポリマーでは、使用したTFEに対して変性剤0.05モル％が含まれていた。

ポリマー粉末50gに押出助剤（商品名アイソパーH、エッソスタンダード石油社製）11gを加えて混合し、押出金型に充填し、ラムスピード6mm/分で押し出した。押し出されたビードを乾燥し、押出方向に300mm/分で引っ張った。引張強度は $36\text{ kg/cm}^2$ であった。

また、未乾燥の押出ビードを常温でカレンダーリングして厚さ0.1mmのフィルムに加工し、アセトンで押出助剤を抽出除去した後、乾燥した。このフィルムに対する水の接触角を22℃で測定したところ約105°であった。

#### 比較例

実施例において、 $\text{CF}_2=\text{CFO}(\text{CF}_2)_3\text{COONa}$ の代りに慣用の分散剤 $\text{C}_7\text{F}_{16}\text{COONa}$  0.048gを用いる以外は同様の手順を繰り返した。

押出物の引張強度は $26\text{ kg/cm}^2$ であり、フィルムに対する水の接触角は約112°であった。

特許出願人 ダイキン工業株式会社

代理人 弁理士 野山 稔（外2名）